

**BEST AVAILABLE COPY**



**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : <b>C08K 3/22</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 93/25613</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>23. Dezember 1993 (23.12.93)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP93/01373</b> (22) Internationales Anmeldedatum: <b>1. Juni 1993 (01.06.93)</b></p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>
<p>(30) Prioritätsdaten: P 42 18 831.8 9. Juni 1992 (09.06.92) DE</p>		<p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : KUHM, Peter [DE/DE]; Clarenbachstraße 3, D-4010 Hilden (DE). ENDRES, Helmut [DE/DE]; Galkhausener Straße 3c, D-4018 Langenfeld (DE). LÖFFELHOLZ, Frido [DE/DE]; Vieländer Weg 226 F, D-2850 Bremerhaven (DE). WEDL, Peter [AT/DE]; Löningstraße 13, D-2850 Bremerhaven (DE). WORSCHECH, Kurt [DE/DE]; Alte Straße 4, D-2854 Loxstedt (DE). WEGEMUND, Bernd [DE/DE]; Händelweg 3, D-5657 Haan 1 (DE).</p>		
<p><b>(54) Title: USE OF CATOITES AS STABILIZERS FOR POLYMERS</b></p>		
<p><b>(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON KATOITEN ALS STABILISATOREN FÜR POLYMERE</b></p>		
<p><b>(57) Abstract</b></p> <p>The invention concerns the use of catoites of the formula (I): <math>\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}</math>, as stabilizers for polymers made from chlorine-containing olefins, a method of stabilizing such polymers and a stabilizer mixture containing zinc soaps, calcium soaps and/or calcium complexes of 1,3-diketones and catoites of the formula (I).</p>		
<p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Katoiten der Formel (I): <math>\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}</math>, als Stabilisator für Polymere auf Basis chlorhaltiger Olefine, ein Verfahren zur Stabilisierung derartiger Polymere und eine Stabilisatormischiung enthaltend Zinkseifen, Calciumseifen und/oder Calcium-Komplexe von 1,3-Diketonen und Katoite der Formel (I).</p>		

# BEST AVAILABLE COPY

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

### "Verwendung von Katoiten als Stabilisatoren für Polymere"

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Katoiten der Formel (I)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  (I) als Stabilisator für Polymere auf Basis chlorhaltiger Olefine, ein Verfahren zur Stabilisierung derartiger Polymere und eine Stabilisatormischung enthaltend Zinkseifen, Calciumseifen und/oder Calcium- Komplexe von 1,3-Diketonen und Katoite der Formel (I).

Halogenhaltige Kunststoffe oder daraus hergestellte Formmassen neigen bekanntermaßen unter Hitzebedingungen oder bei der Einwirkung von UV-Licht zur Chlorwasserstoff-Abspaltung, was Zersetzung und Farbänderungen des halogenhaltigen Kunststoffes bedingt. Um dem entgegenzuwirken, werden bis heute die traditionellen Schwermetallverbindungen auf Basis von Blei, Barium und/oder Cadmium eingesetzt. Aus arbeitsphysiologischer und ökologischer Sicht besteht jedoch ein Bedürfnis, diese durchaus wirkungsvollen Stabilisatoren durch weniger gefährdende Stoffe zu ersetzen. Als Ersatz haben sich in letzter Zeit Stabilisatormischungen mit Calcium- und Zinkseifen etabliert, die aber stets zusätzliche Stabilisatoren oder Co-Stabilisatoren enthalten, damit das Leistungsvermögen der traditionellen Schwermetallverbindungen wie der des Bleis erreicht wird. So wird in der deutschen Patentschrift DE-C-3019632 vorgeschlagen, als zusätzliche Stabilisatoren Hydrotalcite mit einer spezifischen Oberfläche nach BET unter 30  $\text{m}^2/\text{g}$  zu verwenden. In der europäischen Offenlegungsschrift EP-A-189899 werden diese Hydrotalcite oberflächenmodifiziert mit Fettsäureester, anionischen Tensiden oder Kupplungsmittel der Silan- und Titan-Typen, um die

...

Kompatibilität des Hydrotalcits mit den Kunststoffmassen zu erhöhen. Leider sind Hydrotalcite aber recht teuer.

Aus der deutschen Patentschrift DE-C-2716389 sind Stabilisatorkombinationen bekannt, die außer Calciumseifen den Magnesiumkomplex eines 1,3-Diketons und Calciumsilikate, -titanate oder -aluminate enthalten. Als Beispiel für ein geeignetes Calciumaluminat wird unter anderem  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgeführt, das durch ein Kalzinierungsverfahren hergestellt worden ist. In dieser Patentschrift wird zwar erwähnt, daß die Hydrate der Calciumsilikate, -titanate und -aluminate auch verwendet werden können, aber diese Hydrate werden weder konkret genannt noch findet sich ein Beispiel mit Hydraten. Auch in der deutschen Auslegeschrift DE-B-2553409 wird beschrieben, daß Calciumtitante, -silikate oder -aluminate, die mit einer organischen Siliziumverbindung beschichtet sind, oder deren Hydrate als Stabilisatoren für PVC geeignet sind. Aber auch hier findet sich weder ein Beispiel noch ein Hinweis, welche von den verschiedenen möglichen Hydraten gemeint sind. Demnach können aus den beiden Schriften lediglich Aussagen zu den Calcium-Aluminium-Oxiden entnommen werden. Derartige Oxide sind aber nur schlecht in chlorhaltigen Polymeren dispergierbar, so daß ihre Einarbeitung einen hohen Aufwand erfordert. Vor allem bei einem etwas größeren Anteil dieser Oxide werden zusätzlich die Verarbeitungseigenschaften verschlechtert.

In der deutschen Patentschrift DE-C-2424763 wird das kristallwasserhaltige Calcium-Aluminium-Oxid der Formel  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{ H}_2\text{O}$  beschrieben, dessen Oberfläche zur besseren Dispergierbarkeit mit Fettsäuren, Estern oder Alkylnaphthalinsulfonaten überzogen sein kann. Gemäß der deutschen Patentschrift DE-C-24 24 763 soll das Calcium-Aluminium-Oxid zur feuerfesten Ausrüstung von Harzmassen verwendet werden, daher wird es in Mengen von 50 bis 300 Gewichtsteilen zugegeben.

...

- 3 -

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Stabilisator für Polymere auf Basis chlorhaltiger Olefine bereitzustellen, der die Zersetzungerscheinungen und Farbveränderungen der Polymere reduziert. Vor allem sollte eine helle Anfangsfarbe während der Verarbeitung gewährleistet sein, die zudem möglichst lange bestehen soll, damit das chlorhaltige Polymer häufig recycelt werden kann. Des weiteren sollten die Stabilisatoren gut in dem Polymer dispergiert werden können.

Überraschenderweise wurde die Aufgabe gelöst durch Katoite der Formel  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  (I).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach die Verwendung von gegebenenfalls oberflächenmodifizierten Katoiten der Formel  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  (I) als Stabilisator für Polymere auf Basis chlorhaltiger Olefine.

Die im Sinne der Erfindung verwendeten Katoite der Formel (I) haben ein ganz bestimmtes Kristallgitter, wodurch sie sich von anderen Calcium-Aluminium-Hydroxyverbindungen unterscheiden. Dieses Kristallgitter samt Gitterabständen wird in dem Artikel von C. Cohen-Addad et P. Ducros in Acta Cryst. (1967), 23, Seite 220 bis 225 beschrieben. Demnach handelt es sich um einen kubischen Kristallgitter. Das Aluminium wird oktaedrisch umgeben von sechs Sauerstoffen, die je noch einen Wasserstoff tragen. Das Calcium ist von 8 Sauerstoffen umgeben, die einen gestörten Kubus bilden, der auch als triangularer Dodekaeder bezeichnet wird.

Die Katoite der Formel (I) können beispielsweise in Anlehnung an die deutsche Patentschrift DE-C-2424763 aus den Hydroxiden des Calciums und Aluminiums in entsprechenden stöchiometrischen Mengen im wässrigen System hergestellt werden. Nach eigenen Erkenntnissen fallen je nach Versuchstemperaturen und Reaktionszeiten Katoite mit unterschiedlichen mittleren Teilchendurchmessern an. Bevorzugt werden Temperaturen im Bereich von 50

...

bis 150 °C und Reaktionszeiten von 0,1 bis 9 Stunden. Dabei fallen die Katoite mit mittleren Teilchendurchmessern von 0,1 µm bis 100 µm, vorzugsweise 0,5 bis 30 µm an. Die mittleren Teilchendurchmesser wurden bestimmt nach der Laserbeugungsmethode mit dem Gerät Sympathex Helos.

Sofern Reaktionszeiten bzw. Reaktionstemperaturen des unteren angegebenen Bereichs gewählt werden, kann es vorkommen, daß als Nebenprodukt geringe Mengen an calciumhaltigen Hydroxyluminaten (Hydrocalumite) anfallen, die eine Schichtstruktur aufweisen und in etwa durch die Formel  $[Ca_2Al(OH)_6](OH) \cdot x H_2O$  beschrieben werden. Auch derartige Mischungen sind im Sinne der Erfindung als Stabilisator geeignet, wobei die Mengen an Hydrocalumiten vorzugsweise unter 15 Gew.-% - bezogen auf Katoit - liegt.

Bei der Herstellung der Katoite können auch Überschüsse von Aluminium- oder Calciumhydroxid eingesetzt werden, wobei Mischungen von nicht umgesetztem Calcium- und/oder Aluminiumhydroxid und Katoit entstehen. Diese Mischungen können ebenfalls im Sinne der Erfindung verwendet werden, wobei die Menge an Aluminium- und/oder Calciumhydroxid unter 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-% - bezogen auf Mischung - liegt.

Falls gewünscht, können die Katoite der Formel (I) oberflächenmodifiziert sein mit einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus den Gruppen

- a) ggf. alkoxylierte Alkohole mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen
- b) teilweise oder vollständig epoxidierte ungesättigte Fettsäuren, Fettalkohole und/oder deren Derivate
- c) Voll- und Partialester von Polyolen mit 3 bis 30 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen mit Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen
- d) Alkyl- und Arylphosphiten
- e) Homo- und Mischpolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure
- f) Lignin- und Naphthalinsulfonate und/oder Trimerfettsäuren
- g) Salze von Fettsäuren.

...

Als Additive kommen in der Gruppe a) sowohl monofunktionelle Alkohole als auch Polyole mit 3 bis 30 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen in Betracht, die gewünschtenfalls alkoxyliert, vorzugsweise ethoxyliert sein können. Aus der Gruppe der monofunktionellen Alkohole werden bevorzugt Fettalkohole mit 6 bis 22 C-Atomen eingesetzt wie Caprin-, Lauryl-, Palmityl-, Stearyl-, Oleyl-, Linoleyl-, Arachidyl- und Behenylalkohol sowie ihre technischen Mischungen wie sie aus natürlichen Ölen und Fetten zugänglich sind. Ganz besonders bevorzugt werden von diesen Fettalkoholen die ethoxylierten Vertreter hiervon eingesetzt mit 2 bis 15 Mol Ethylenoxid. Aus der Gruppe der Polyole eignen sich Diole mit 3 bis 30 C-Atomen, wie Butandiole, Hexandiole, Dodecandiole, sowie Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin und deren technische Oligomerengemische mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt werden aus der Gruppe der Polyole solche mit 3 bis 30 C-Atomen, die pro 3 C-Atome mindestens eine Hydroxylgruppe oder einen Ethersauerstoff tragen, vorzugsweise Glycerin und/oder die technischen Oligoglyceringemische mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10.

Bei den Additiven der Gruppe b) handelt es sich um teilweise oder vollständig epoxidierte ungesättigte Fettsäuren oder Fettalkohole mit 6 bis 22 C-Atomen oder Derivate hiervon. Als Derivate der epoxidierten Fettsäuren oder Fettalkoholen sind insbesondere die Ester hiervon geeignet, wobei die epoxidierten Fettsäuren und epoxidierten Fettalkohole miteinander verestert sein können oder aber auch mit nicht-epoxidierten Carbonsäuren oder mit nicht-epoxidierten ein- oder mehrwertigen Alkoholen. Die epoxidierten Fettsäuren leiten sich vorzugsweise von der ungesättigten Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Petroselin-, Ricinol-, Linolen-, Gadolein- oder Erucasäure ab, die nach bekannten Verfahren ganz oder teilweise epoxidiert werden. Die epoxidierten Fettalkohole leiten sich vorzugsweise ab von den ungesättigten Alkoholen Oleyl-, Elaidyl-, Ricinol-, Linoleyl-, Linolenyl-, Gadoleyl-, Arachidon- oder Erucaalkohol ab, die ebenfalls nach bekannten

...

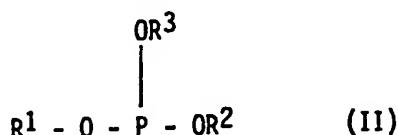
Verfahren ganz oder teilweise epoxidiert werden. Geeignete Ester von epoxidierten Fettsäuren sind Ester von ein-, zwei- und/oder dreiwertigen Alkoholen, die vollständig mit epoxidierten, ungesättigten Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen verestert sind wie Methyl-, 2-Ethylhexyl-, Ethylenglykol-, Butandiol-, Neopentylglykol-, Glycerin- und/oder Trimethylolpropanester von epoxidiertem Lauroleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure und/oder Linolensäure. Bevorzugt werden Ester von dreiwertigen Alkoholen und praktisch vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, und insbesondere Ester von Glycerin mit praktisch vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen. Wie in der Fettchemie üblich, können die epoxidierten Carbonsäureglyceride auch technische Gemische darstellen, wie man sie durch Epoxidation von natürlichen ungesättigten Fetten und ungesättigten Ölen erhält. Vorzugsweise wird epoxidiertes Rüböl, epoxidiertes Sojaöl und epoxidiertes Sonnenblumenöl neuer Züchtung eingesetzt.

Bei den Additiven der Gruppe c) handelt es sich um Voll- oder Partialester, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie, beispielsweise durch säurekatalysierte Umsetzung von Polyolen mit Carbonsäuren erhalten werden. Als Polyolkomponente kommen dabei solche in Betracht, die bereits in Zusammenhang mit der Gruppe a) besprochen wurden. Als Säurekomponente werden bevorzugt aliphatische, gesättigte und/oder ungesättigte Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen wie Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Linolensäure, Behensäure oder Erucasäure eingesetzt. Wie in der Fettchemie üblich, kann die Carbonsäurekomponente auch ein technisches Gemisch darstellen, wie es bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen anfällt. Bevorzugt werden Partialester von Glycerin und insbesondere von deren technischen Oligoglyceringemischen mit durchschnittlichen Kondensa-

- 7 -

tionsgraden von 2 bis 10 mit gesättigten und/oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen.

Schließlich können gemäß Gruppe d) Alkyl- und Arylphosphite eingesetzt werden, vorzugsweise solche der allgemeinen Formel II



in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest stehen. Typische Beispiele für Additive der Gruppe d) sind Tributylphosphit, Triphenylphosphit, Dimethylphenylphosphit und/oder Dimethylstearylphosphit. Bevorzugt wird Diphenyldecylphosphit.

Bei den Additiven aus der Gruppe e) handelt es sich bevorzugt um Polymere von Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Copolymeren. Der Begriff der Copolymeren wird in doppeltem Sinne verstanden: einmal als reine Copolymeren von Acrylsäure und Methacrylsäure und zum anderen als Copolymeren von (Meth)Acrylsäure mit weiteren vinylich ungesättigten, zur Polymerisation fähigen Monomeren. Beispiele für weitere zur Polymerisation fähige Monomere sind sulfon- und phosphonsäuregruppenhaltige ungesättigte Monomere, ungesättigte aliphatische Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, Amide von ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, aminogruppenhaltige ungesättigte Monomere und/oder deren Salze, Vinylacetat, Acrolein, Vinylchlorid, Acrylnitril, Vinylidenchlorid, 1,3-Butadien, Styrol, Alkylstyrole mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest. Beispiele für Additive der Gruppe e) sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure - im folgenden werden Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Derivate vereinfacht als (Meth)acrylsäure bzw. Derivate abgekürzt - und/oder deren Salze wie Polynatrium-

...

(meth)acrylat, Copolymere von (Meth)acrylsäure mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Styrolsulfonsäure,  $\alpha$ -Methylstyrol, 2-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol, Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, 2-(Meth)acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, (Meth)acrylamid, N-Hydroxydimethyl(meth)acrylamid und/oder deren Salze. Ganz besonders bevorzugt unter den polymeren Additiven sind solche, die einen überwiegend anionischen Charakter aufweisen, das heißt, die mehrheitlich Säuregruppen frei oder in Form ihrer Salze tragen. Insbesondere bevorzugt sind Polymere von (Meth)acrylsäure sowie deren Copolymerisate mit Styrol, Acrolein, Alkylstyrolen mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure und/oder deren Salze, insbesondere deren Natriumsalze und Maleinsäureanhydrid. Zweckmäßigerweise besitzen die polymeren Additiven der Gruppe e) ein Molekulargewicht von 1000 bis 10000. Die Herstellung der polymeren Additive kann nach bekannten Verfahren wie Substanz- oder Lösungsmittelpolymerisation erfolgen (vergleiche Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19, 4. Auflage, Seiten 2-11, 1980).

Die Additive der Gruppe f) sind handelsübliche Produkte. Ein Verfahren zur Herstellung von Ligninsulfonaten wird beispielsweise in Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 16, 4. Auflage, Seiten 254-257, 1978, beschrieben. Auch Trimerfettsäuren sind handelsübliche Produkte, die als Rückstand bei der Dimerfettsäuredestillation anfallen, wie Pripol<sup>R</sup> 1040 der Fa. Unichema.

Bei den Additiven der Gruppe g) handelt es sich um Salze von Fettsäuren. Geeignete Fettsäuren wurden bereits im Zusammenhang mit Additiven der Gruppe c) aufgezählt. Bevorzugt werden hier die Alkalosalze der gesättigten Fettsäuren.

Erfindungsgemäß kann ein oder können mehrere Additive aus einer oder mehreren der Gruppen a) bis g) zur Modifizierung der Katoite eingesetzt wer-

...

den, wobei die Gesamtmenge an Additiv in dem Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf Katoit - liegt. Bei Kombinationen der polymeren Additive e) mit weiteren Additiven aus der Gruppe a) bis d) und f) bis g) ist es bevorzugt, die polymeren Additive in Mengen von 50 bis 90 Gew.-% - bezogen auf Gesamtadditivmenge - zu haben. Besonders bevorzugt werden von den oberflächenmodifizierten Katoite der Formel (I) solche, die mit einem oder mehreren Additiven aus der Gruppe b), e) und g) modifiziert sind.

Die Modifizierung der Katoite kann entweder *in situ* erfolgen oder nachträglich.

Bei der nachträglichen Modifizierung werden die Katoite mit organischen oder wässrigen Lösungen der Additive innigst vermahlen, vorzugsweise mit Mahlkörpermühlen und insbesondere mit einer Kugelmühle und anschließend gewöhnlich getrocknet. Sofern es sich bei den Additiven um bei Raumtemperatur flüssige oder niedrigschmelzende Produkte handelt, muß man natürlich keine Lösungen davon verwenden. Ansonsten verwendet man bei den Additiven a) bis g) am liebsten klare wässrige Lösungen oder Lösungen mit polaren organischen Lösungsmitteln.

Der Begriff der polaren organischen Lösungsmittel umfaßt bei Raumtemperatur (15 bis 25 °C) flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen, die mindestens einen elektronegativeren Substituenten als Kohlenstoff tragen. Dazu zählen Chlorkohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester, Ether und/oder Glykether. Geeignete polare organische Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutyleketon, Cyclohexanol, Isophoron, Ethylacetat, Milchsäureethylester, 2-Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Ethylglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether.

Damit die Oberfläche der Katoite gleichmäßig modifiziert werden kann, ist es bei Anwesenheit der Additive der Gruppe e) zweckmäßig, wenn diese lös-

lich sind in polaren organischen Lösungsmitteln der beschriebenen Art und/oder in Wasser mit pH-Werten von 8 bis 12. Der Begriff löslich bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die polymeren Additive e) in den polaren organischen Lösungsmitteln und in einer wäßrigen Lösung mit pH 10, eingestellt mit Alkalihydroxiden bei 20 °C, zu mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-%, - bezogen auf Lösung - und insbesondere unter den angegebenen Bedingungen vollständig klar gelöst sind.

Die Modifizierung kann auch *in situ* erfolgen, das heißt, man kann bereits den Calcium- und Aluminiumhydroxid-Lösungen, aus dem sich der Katoit bildet, die Additive ggf. in Form ihrer Lösungen zusetzen.

Letztendlich kann man aber auch beide Modifizierungsarten kombinieren, was sich für die Modifizierung mit mehreren Additiven empfiehlt, die insbesondere unterschiedliches Lösungsverhalten zeigen.

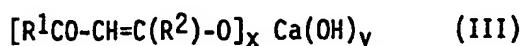
Zweckmäßigerweise werden die ggf. oberflächenmodifizierten Katoite in Mischung mit 0,2 bis 4 Gewichtsteilen Zinkseifen von C<sub>8</sub>-22-Fettsäuren, vorzugsweise von gesättigten, aliphatischen Fettsäuren, auf 100 Gewichtsteile Polymer verwendet. Von den Zinkseifen werden bevorzugt solche von C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren eingesetzt und insbesondere von technischer Stearinsäure, die stets auch erhebliche Mengen an Palmitinsäure enthält. Diese Zinksalze können in an sich bekannter Weise durch Fällung von Zinksalzen mit Monocarbonsäuren oder direkt aus Zinkoxid und Monocarbonsäure hergestellt werden.

Um die Anfangsfarbe der chlorhaltigen Polymer noch weiter zu verbessern, können die Katoite weiterhin in Mischung mit 0,1 bis 1 Gewichtsteilen Calciumseifen von C<sub>8</sub>-22-Fettsäuren und/oder 0,1 bis 4 Gewichtsteilen Calcium-Komplexen von 1,3-Diketonen auf 100 Gewichtsteile Polymere verwendet werden.

...

Bei den Calciumseifen handelt es sich ebenso wie bei den Zinkseifen vorzugsweise um solche von aliphatischen gesättigten Fettsäuren, bevorzugt von Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und insbesondere um technisches Calciumstearat, das Calciumpalmitat enthält.

Die Calcium-Komplexe von 1,3-Diketonen, die im Sinne der Erfindung mitverwendet werden können, werden durch die Formel (III) wiedergegeben



in der  $R^1$  und  $R^2$  gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4

C-Atomen, Phenyl- oder p-Chlorphenylreste,

$x$  einen Wert von 1 bis 2,

$y$  einen Wert von 0 bis 1, unter der Bedingung, daß  $x+y=2$ , bedeutet.

Die Calcium-Komplexe von 1,3-Diketonen stellen neutrale ( $x = 2, y = 0$ ) oder basische ( $x = 1, y = 1$ ) Verbindungen dar. Die Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  können einen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Phenyl- oder p-Chlorphenylrest bedeuten. Bevorzugt wird ein Calcium-Komplex der Formel (III), in der die Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  gleich sind und einen Methylrest bedeuten,  $y = 0$  und  $x = 2$  ist, das heißt Calciumacetylacetonat, welches aus einem Mol Calciumhydroxid und 2 Mol Acetylaceton erhältlich ist. In der deutschen Offenlegungsschrift DE-A- 38 11 493 werden derartige Ca-Komplexe bereits beschrieben.

Weitere Bestandteile können sein Co-Stabilisatoren wie  $\beta$ -Diketone und Polyole. Geeignete  $\beta$ -Diketone sind Benzoylacetone, Stearoylbenzoylmethan, Palmitoylbenzoylmethan, 4-Methoxybenzoylbenzoylmethan, Acetylaceton, Stearylacetone. Geeignete Polyole sind Polyole mit 2 bis 32 C-Atomen und 2 bis 6 primären Hydroxylgruppen wie Propylenglykol, Neopentylglykol, Trimethyl-

...

1olpropan, Pentaerythrit, Glycerin sowie technische Oligomerengemische des Glycerins und/oder hydroxylgruppenhaltige Isocyanurate wie Tris(2-hydroxyl-ethyl)isocyanurat. Zudem können Antioxidantien mitverwendet werden wie Ester der phosphorigen Säure mit Alkanolen, Phenolen oder Polyolen und Gleitmittel wie Partialester von Polyolen mit 2 bis 32 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen und Monocarbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen oder Fett-säureester. Des weiteren können Weichmacher, wie epoxidierte Pflanzenöle oder Phthalate, Schlagzähigkeitsverbesser wie Copolymeren auf Basis (Meth) Acrylsäureester-Co-Butadien-Co-Styrol, Flow-improver, wie Methacrylsäure-estercopolymeren, Pigmente und Füllstoffe oder auch Flammenschutzmittel mitverwendet werden.

Die praktische Anwendung der ggf. oberflächenmodifizierten Katoite erfolgt in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsteilen auf, 100 Gewichtsteile chlorhaltige Polymere.

Unter den Synonymen "chlorhaltiges Polymer" bzw. "Polymer auf Basis chlorhaltiger Olefine" werden sowohl Homopolymeren des Vinylchlorids (PVC) als auch Copolymeren mit anderen Vinylverbindungen wie Vinylester, Vinylether oder Acrylate, verstanden. Beim PVC selber kommen solche mit K-Werten im Bereich von 50 bis 80 in Betracht, die durch Emulsions-, Suspensions- und Massepolymerisation hergestellt worden sind.

Zu diesen chlorhaltigen Polymeren werden die ggf. oberflächenmodifizierten Katoite, vorzugsweise in Mischung mit Zn-Seifen, Ca-Seifen und Ca-Komple-xen von 1,3-Diketonen, sowie ggf. in Mischung mit weiteren Bestandteilen gegeben, wobei sie einzeln nacheinander oder zusammen zu den chlorhaltigen Polymeren gegeben werden können, vorzugsweise zu PVC.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren auf Basis von chlorhaltigen Olefinen, dadurch

...

gekennzeichnet, daß man vor der thermoplastischen Verformung der chlorhaltigen Polymeren die chlorhaltigen Polymeren mit gegebenenfalls oberflächenmodifizierten Katoiten der Formel (I)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  (I) vermischt.

Die Katoite sowie die ggf. weiteren Zusatzstoffe der beschriebenen Art werden zweckmäßigerweise den Pulvern oder Granulaten der chlorhaltigen Polymere zugegeben und mit einem Fluid-Mixer vorgemischt, bevor die eigentliche thermoplastische Verformung, wie Extrusion oder Spritzguß, erfolgt.

Ein weiterer Gegenstand ist eine Stabilisatormischung für Polymere auf Basis chlorhaltiger Olefine enthaltend

- Zinkseifen von C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren
- Calciumseifen von C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren und/oder Calcium-Komplexe von 1,3-Diketonen
- Katoite der Formel (I)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ .

Bevorzugt werden Stabilisatormischungen, die auf 100 Gewichtsteile Polymer 0,1 bis 10 Gewichtsteile ggf. oberflächenmodifizierte Katoite der

Formel (I),

0,2 bis 4 Gewichtsteile Zinkseifen und

0,2 bis 5 Gewichtsteile Ca-seifen und/oder Calcium-Komplexe von 1,3-Diketonen

enthalten.

...

## Beispiele

A) Herstellung der Katoite**Beispiel 1**

300 g (4 mol) Calciumhydroxid und 233,4 g (2,7 mol bezogen auf  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) kristallines Aluminiumhydroxid (Gehalt an  $\text{Al}(\text{OH})_3$  = 90,24 Gew.-%; 9,7 Gew.-% Wasser) wurden in 1300 g Wasser suspendiert und bei 90 °C 3 Stunden gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 110 °C getrocknet.

Analyse des Feststoff mittels Röntgenbeugungsanalyse (RBA):

über 75 Gew.-% Katoit  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ , der Rest ist unumgesetztes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Identifizierung von Katoit mit Röntgenpulverdiagramm (Cu-K  $\alpha$ -Strahlung) bei  $2\theta = 17,25; 31,84; 39,1; 44,4$  im Intensitätsverhältnis 85:76:94:87.

Mittlere Teilchengröße, bestimmt mit Laserbeugungsmethode mit dem Gerät Sympathec Helos: 8,1  $\mu\text{m}$ .

**Beispiel 2**

143,3 g (1,93 mol)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und 399,2 g (1,33 mol bezogen auf Al) Aluminiumhydroxid (Wet-Gel Typ A 681<sup>R</sup> mit etwa 17 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Fa. Guilini) wurden in 1,5 kg Wasser suspendiert und bei 90 °C 5 Stunden gerührt. Die Aufbereitung erfolgte analog Beispiel 1.

Analyse des Feststoffes nach RBA:

etwa 80 Gew.-% Katoit, der Rest ist  $\text{CaCO}_3$ .

Mittlere Teilchengröße 4,9  $\mu\text{m}$ .

**Beispiel 3**

Analog Beispiel 2, jedoch wurde am Anfang der Reaktion 2 Gew.-% Natriumstearat - bezogen auf die theoretisch anfallende Menge an Katoit - in die Reaktionsmischung gegeben.

...

- 15 -

Mittlere Teilchengröße: 15,1 µm.

**Beispiel 4**

Analog Beispiel 2, jedoch wurde 10 Minuten vor Reaktionsende 2 Gew.-% Natriumstearat - bezogen auf die theoretisch anfallende Menge an Katoit - in die Reaktionsmischung gegeben.

Mittlere Teilchengröße: 3,5 µm.

**Beispiel 5**

Analog Beispiel 2, jedoch wurde am Anfang der Reaktion 3 Gew.-% eines Copolymerisats - bezogen auf theoretische Menge Katoit - aus 46 Gew.-% Styrol, 23 Gew.-%  $\alpha$ -Methylstyrol und 31 Gew.-% Acrylsäure mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 6000 (Copolymerisat 1) in die Reaktionsmischung gegeben.

Mittlere Teilchengröße: 4,0 µm.

**Beispiel 6**

Analog Beispiel 5, jedoch wurde als Polymerisat eine 50 gew.-%ige wässrige Lösung eines hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyethylencarboxylat, hergestellt durch Oxidation eines Acrolein-Acrylsäure Copolymerisats, POC HS 0010<sup>R</sup>, Fa. Degussa. (Copolymerisat 2) zugegeben.

**Beispiel 7**

Analog Beispiel 5, jedoch wurde außer dem Copolymerisat 1 zusätzlich 2 Gew.-% Natriumstearat - bezogen auf theoretische Menge an Katoit - zugegen.

Mittlere Teilchengröße: 3,9 µm.

...

**Beispiel 8**

Analog Beispiel 6, jedoch wurde außer dem Copolymerisat 2 zusätzlich 2 Gew.-% Natriumstearat - bezogen auf theoretische Menge an Katoit - zugegeben.

Mittlere Teilchengröße: 12,9  $\mu\text{m}$ .

**Beispiel 9**

51,6 g Calciumhydroxid (0,69 mol) und 200 g Aluminiumhydroxid vom Typ Wet-Gel Typ A 661R mit 8,9 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,33 mol bezogen auf Al) wurden in 500 ml Wasser suspendiert und bei 100 °C 6 Stunden gerührt. 10 Minuten vor Reaktionsende wurden 2 g epoxidiertes Sojaöl (Kenndaten: Säurezahl nach DIN 53402 = 0,5, Verseifungszahl nach DIN 53401 = 180, Jodzahl nach DGF, CV 11b = 5, Epoxidsauerstoffgehalt in Gew.-% = 6) zugesetzt.

Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1.

Analyse des Feststoffe nach RBA: etwa 75 Gew.-% Katoit, etwa 15 Gew.-%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Rest Hydrocalumit.

Mittlere Teilchengröße: 3,6  $\mu\text{m}$ .

**Beispiel 10**

39,0 g Calciumhydroxid (0,52 mol) und 25 g Aluminiumhydroxid mit einem Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von 65,8 Gew.-% (0,3 mol bezogen auf Al) wurden in 500 ml Wasser suspendiert und bei 100 °C 8 Stunden gerührt. 10 Minuten vor Reaktionsende wurden 2 g eines Pentaerythritpalmitatstearatpartialesters (Kenndaten: Säurezahl = 1, Verseifungszahl ungefähr 180, Hydroxylzahl nach DIN 53240 ungefähr 150) zugesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1.

Analyse des Feststoffes nach RBA: etwa 80 Gew.-% Katoit, etwa 10 Gew.-%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , etwa 10 Gew.-% Hydrocalumit.

Mittlere Teilchengröße: 4,1  $\mu\text{m}$ .

...

**B) Anwendungstest**

Untersucht wurde die "statische" Stabilität von Walzellen, die auf 100 Gewichtsteile (Gew.-Teile) Suspensions-Polyvinylchlorid mit einem K-Wert von 65 eine Stabilisatormischung enthielten von (in Gew.-Teile)

0,25 Calciumacetylacetonat

0,7 technisches Zinkstearat

0,35 technisches Calciumstearat

0,2 Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat

0,05 Stearoylbenzoylmethan

2,5 Katoite nach den Beispielen.

Zusätzlich waren als Schlagzähigkeitsverbesserer 8 Gew.-Teile Polyacrylat und als Füllstoffe 4 Gew.-Teile Kreide und 1,0 Gew.-Teile Titandioxid enthalten. Als Vergleich wurde ein Grundansatz gewählt, in der zu dem PVC die gleiche Stabilisatormischung wie oben aufgeführt gegeben wurde, jedoch ohne Katoit.

Die Stabilität der Polyvinylchloridformmasse wurde anhand der statischen Thermostabilität von Walzellen geprüft. Zu diesem Zweck wurde Stabilisatorgemisch enthaltende Polyvinylchloridformmasse auf einem Laborwalzwerk der Abmessung 450 x 220 mm (Firma Berstorff) bei einer Walzentemperatur von 170 °C und einer Walzendrehzahl von 12,5 Upm im Gleichlauf im Verlauf von 5 Minuten zu einem Prüffell verarbeitet. Das ca. 0,5 mm dicke Fell wurde zu quadratischen Probestücken mit 10 mm Kantenlänge zerschnitten, die anschließend in einem Trockenschränk mit 6 rotierenden Horsten (Heraus FT 420 R) einer Temperatur von 180 °C ausgesetzt wurden. Im Abstand von 15 Minuten wurden Proben entnommen und deren Farbveränderung begutachtet.

In Tabelle 1 ist zusammengefaßt, wann (in Minuten) die ersten Verfärbungen und Stabilitätsabbrüche auftraten.

...

- 18 -

Tabelle 1 Stabilität

PVC-Walzfell mit Katoit des Beispiels	Modifizierung	erste Verfärbung min	Stabilitätsabbruch min
1	-	30	60
2	-	30	90
3	Natriumstearat	30	105
4	Natriumstearat	30	105
5	Acrylsäureco- polymerisat 1	30	90
6	Acrylsäureco- polymerisat 2	30	105
7	Acrylsäureco- polymerisat 1 + Natriumstearat	30	105

- 19 -

## Fortsetzung Tabelle 1 Stabilität

PVC-Walzfell mit Katoit des Beispiels	Modifizierung	erste Verfärbung min	Stabilitätsabbruch min
8	Copolymerisat 2 + Natriumstearat	30	105
9	epoxidiertes Sojaöl	30	90
10	Partialester	30	90
Grundansatz		15	45

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von gegebenenfalls oberflächenmodifizierten Katoiten der Formel  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  (I) zur Stabilisierung von Polymeren auf Basis chlorhaltiger Olefine.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katoite der Formel (I) einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 100  $\mu\text{m}$  aufweisen.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katoite der Formel (I) in Mengen von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Polymer verwendet werden.
4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katoite der Formel (I) oberflächenmodifiziert sind mit einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus den Gruppen
  - a) ggf. alkoxylierte Alkohole mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen
  - b) teilweise oder vollständig epoxidierte ungesättigte Fettsäuren, Fettalkohole und/oder deren Derivate
  - c) Voll- und Partialester von Polyolen mit 3 bis 30 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen mit Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen
  - d) Alkyl- und Arylphosphiten
  - e) Homo- und Mischpolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure
  - f) Lignin- und Naphthalinsulfonate und/oder Trimerfettsäuren
  - g) Salze von Fettsäuren.
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Katoite der Formel (I) modifiziert sind mit Polyolen, die pro 3 C-Atome mindestens eine Hydroxylgruppe oder einen Ethersauerstoff tragen,

...

vorzugsweise modifiziert mit Glycerin und/oder technische Oligoglyceringemische mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10.

6. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Katoite der Formel (I) modifiziert sind mit Homopolymeren von Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Copolymerisaten mit Styrol, Acrolein, Alkylstyrolen mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und einem Salz der Maleinsäure.
7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katoite der Formel (I) in Mischung mit Calcium- und/oder Aluminiumhydroxid in Mengen unter 50 Gew.-% - bezogen auf Katoit- verwendet werden.
8. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katoite der Formel (I) als Stabilisatoren für Polyvinylchlorid verwendet werden.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Katoite für Polyvinylchlorid verwendet werden, das zusätzlich mit 0,2 bis 4 Gewichtsteilen Zinkseife von C<sub>8</sub>-22-Fettsäuren stabilisiert ist.
10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Katoite für Polyvinylchlorid verwendet werden, das zusätzlich mit 0,1 bis 1 Gewichtsteilen Calciumseife von C<sub>8</sub>-22-Fettsäuren und/oder mit 0,1 bis 4 Gewichtsteilen Calcium-Komplexe von 1,3-Diketonen stabilisiert ist.
11. Verfahren zur Stabilisierung von Polymeren auf Basis von chlorhaltigen Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der thermischen

...

Verformung der Polymeren diese gegebenenfalls mit oberflächenmodifizierten Katoiten der Formel (I)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  (I) vermischt.

12. Stabilisatormischung für Polymere auf Basis chlorhaltiger Olefine enthaltend

- Zinkseifen von C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren
- Calciumseifen von C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren und/oder Calcium-Komplexe von 1,3-Diketonen
- gegebenenfalls oberflächenmodifizierte Katoite der Formel (I)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ .

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01373

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. <sup>5</sup> C08K3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.cl. <sup>5</sup> C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, A, 2424763 (DENKI KAGAKU KOGYO) 04 December 1975 cited in the application see page 8, paragraph 2 -----	1-2
A	ACTA CRYST. Vol. 23, 1967 pages 220-230 C.COHEN-ADDAD, P. DUCROS "Etude de la Substitution du Groupement Si <sub>4</sub> par (OH) <sub>4</sub> dans les Composés Al <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> et Al <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> , 16(OH) <sub>3</sub> ,36 de Type Grenat" cited in the application -----	1-2

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  26 August 1993 (26.08.93)	Date of mailing of the international search report  10 September 1993 (10.09.93)
--	--

Name and mailing address of the ISA/  EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.
---	---

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9301373  
SA 74590

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 26/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2424763	04-12-75	None	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01373

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C08K3/22

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>

Klassifikationssystem	Klassifikationsattribute
Int.Kl. 5	C08K

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>

Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	DE,A,2 424 763 (DENKI KAGAKU KOGYO) 4. Dezember 1975 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 8, Absatz 2 ----	1-2
A	ACTA CRYST. Bd. 23, 1967, Seiten 220 - 230 C. COHEN-ADDA, P. DUCROS 'Etude de la Substitution du Groupement SiO <sub>4</sub> par (OH) <sub>4</sub> dans les Composés Al <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> et Al <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,16(OH) <sub>3</sub> ,36 de Type Grenat' in der Anmeldung erwähnt -----	1-2

<sup>9</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :

- <sup>A</sup> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- <sup>E</sup> älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- <sup>L</sup> Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- <sup>O</sup> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- <sup>P</sup> Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- <sup>T</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- <sup>X</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- <sup>Y</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- <sup>&</sup> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  26.AUGUST 1993	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  10.09.93
Internationale Recherchenbehörde  EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten  SIEMENS T.

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301373  
SA 74590

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

26/08/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2424763	04-12-75	Keine	

EPO FORM P073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtshilft des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**